L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN AN 1995-175072 [23] WPIDS DNC C1995-081086

TI Power slush moulding of embossed thermoplastic elastomer – comprising crystalline polyolefin resin, block copolymer contg. styrene (deriv.) and isoprene (butadiene copolymer) block, etc..

DC - A18 A32 A95

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 07096532 A 19950411 (199523)\* 11p <--ADT JP 07096532 A JP 1993-242536 19930929

PRAI JP 1993-242536 19930929 AN 1995-175072 [23] WPIDS

AB JP 07096532 A UPAB: 19960808

Thermoplastic elastomer comprises 20–85 pts. wt. of crystalline polyolefin resin (A), 15–80 pts. wt. of a block copolymer (B) consisting of (a) polymer block of styrene or its deriv. and (b) isoprene polymer block or isoprene butadiene copolymer block (if required, hydrogenated) with 40% or more of the content of 1,2 bond and 3,4 bond in isoprene polymer. It may alternatively comprise 20–85 pts. wt. of (A), 12–79 pts. wt. of (B) and 1–30 pts. wt. of (C) block copolymer, if required hydrogenated, consisting of (c) polymer block of styrene or its deriv. (d) isoprene polymer block or isoprene butadiene copolymer block with 30% or less of content of 1,2 bond and 3,4 bond in isoprene polymer of (e) butadiene polymer block; or it may comprise 1–40 pts. wt. of (D) olefin rubber and/or 1–40 pts. wt. of (E) softening agent to 100 pts. wt. of the total amt. of (A), (B) and (C). The thermoplastic elastomer is powder slush moulded to embossed moulding. USE – Used for dash boards, console boxes and door trim skins of

cars.

ADVANTAGE – Good tensile strength, heat resistance, heat aging resistance, cold resistance, light fastness and scratch resistance. 150 M or more deep embossing is formed.

Dwg.0/1

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-96532

(43)公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl.6		識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 C	41/18		7619-4F		
C08L	23/02	LCN			
	53/02	LLY			
// B29K	23: 00				

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)

(21)出顯番号	特願平5-242536	(71)出顧人 000005887
		三井石油化学工業株式会社
(22)出顧日	平成5年(1993)9月29日	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(72)発明者 小 林 恭 子
		千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
		学工業株式会社内
		(72)発明者 伊 藤 雄 一
		千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
		学工業株式会社内
		(72)発明者 内 山 晃
		千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化
		学工業株式会社内
		(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

# (54) 【発明の名称】 シボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体

#### (57) 【要約】

【構成】本発明のシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、およびスチレン等の重合体ブロックと、特定のイソプレン重合体ブロックまたは特定のイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックとからなるブロック共重合体(B)、さらに必要に応じて、スチレン等の重合体ブロックと、特定のイソプレン重合体ブロックまたはブタジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)を特定の割合で含有している熱可塑性エラストマーで形成されてなる。

【効果】上記パウダースラッシュ成形体は、従来のシボ 模様付熱可塑性エラストマー成形物と比べ耐傷付き性に より一層優れ、また従来のシボ模様付熱可塑性エラスト マー成形物とほぼ同等の深いシボ模様の形成が可能であ る。 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 2 0~85重量部、および

1

[II] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

(a) と、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が40%以上である重合体または共重合体プロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体(B)15~80重量部[成分(A)および(B)の合計量は100重量部である]を含有する熱可塑性エラストマーからなることを特徴とするシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体。

【請求項2】 [I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 20~85重量部、

[II] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

(a) と、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体(B)12~79重量部、および

[III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c)と、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が30%以下である重合体または共重合体ブロック

(d)、またはブタジエン重合体ブロック(e)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体(C)1~30重量部[成分(A)、(B)および(C)の合計量は100重量部である]を含有する熱可塑性エラストマーからなることを特徴とするシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体。

【請求項3】前記熱可塑性エラストマーが、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B) およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、オレフィン系ゴム(D)1~40重量部および/または軟化剤(E)1~40重量部を含有していることを特徴とする請求項2に記載のシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、シボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体に関し、さらに詳しくは、表面に細かい凹凸からなるシボ模様、特に深いシボ模様を有する機械的物性および耐傷付き性に優れた熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体に関する。

[0002]

【発明の技術的背景】従来、自動車用ダッシュボード、

2

人形などの成形体に塩化ビニル樹脂 (PVC) が広く用いられている。特にシボ模様を有する、たとえば自動車用ダッシュボードなどは、高級イメージが強いため需要が多い。

【0003】ところで、上記のような自動車用ダッシュボード、人形などのシボ模様付塩化ビニル樹脂成形体を製造する方法としては、ジオクチルフタレートなどの可塑剤を加えたプラスチゾル用の塩化ビニル樹脂パウダーを金型に注入するか、または上記パウダー中に金型を浸漬して金型表面に上記パウダーを付着させて加熱して成形する、いわゆるスラッシュ成形法、塩化ビニル樹脂シート (PVCシート)を真空成形する方法が知られている。

【0004】しかしながら、塩化ビニル樹脂は、耐熱性、耐熱老化性、耐寒性、耐光性に劣るという問題がある。しかも、塩化ビニル樹脂は、焼却するとダイオキシン等の有害な物質が発生すると言われており、このような有害物質による環境汚染が問題となっている。また、塩化ビニル樹脂を用いて上記のようなスラッシュ成形あるいは真空成形を行なってシボ模様付の成形体を製造してもシボの深さは90μm程度が限界である。

【0005】そこで、本発明者らは、特開平2-573 10号公報(特願昭63-208636号)において、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ $\alpha$ - オレフィン系共重合体ゴムとを含む熱可塑性エラストマーのパウダーをパウダースラッシュ成形して得られるシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物を提案した。この熱可塑性エラストマー成形物は、上記塩化ビニル樹脂成形体と比べ、機械的物性、耐熱性、耐熱老化性、耐寒性、耐光性に優れ、しかも、150 $\mu$ m以上の深いシボを形成することができる。

【0006】しかしながら、このシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物は、耐傷付き性が必ずしも充分でないため、自動車ダッシュボード等の用途では、表面処理を施して用いられることが多いというのが実状である。

【0007】そこで、本発明者らは、上記のような問題を解消すべく鋭意研究し、結晶性ポリオレフィン樹脂と特定のブロック共重合体とを特定の割合で含む熱可塑性エラストマーのパウダーをパウダースラッシュ成形したところ、上記のシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物とほぼ同等の深いシボを有し、シボ模様の転写性に優れるとともに、上記のシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物と比べ耐傷付き性により優れた成形体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008]

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う 問題点を解決しようとするものであって、上述した従来 のシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物とほぼ同等の 深いシボ模様を形成することが可能で、従来のシボ模様 付熱可塑性エラストマー成形物と比べ耐傷付き性により

一層優れたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダース ラッシュ成形体を提供することを目的としている。

### [0009]

【発明の概要】本発明に係る第1のシボ模様付熱可塑性 エラストマーパウダースラッシュ成形体は、 [I] 結晶 性ポリオレフィン樹脂(A)20~85重量部、および

[II] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

- (a) と、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体(B)15~80重量部[成分(A)および(B)の合計量は100重量部である]を含有する熱可塑性エラストマーからなることを特徴としている。
- 【0010】また、本発明に係る第2のシボ模様付熱可 塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂(A)20~85 重量部、

[II] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

- (a) と、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体
- (B) 12~79重量部、および [III] スチレンまたはその誘導体の重合体プロック (c) と、イソプレン重合体プロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体プロックであって、イソプレン重合体部分における1,2 結合および3,4結合含有量が30%以下である重合体または共重合体プロック (d)、またはブタジエン重合体プロック (e)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体 (C) 1~30重量部 [成分(A)、
- (B) および(C) の合計量は100重量部である]を 含有する熱可塑性エラストマーからなることを特徴とし ている。

【0011】上記の熱可塑性エラストマー中に、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)を本発明の目的を損なわない範囲で配合させることができる。たとえば上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体

- (B) およびブロック共重合体 (C) を含有する熱可塑 40 性エラストマーでは、結晶性ポリオレフィン樹脂
- (A)、ブロック共重合体(B) およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、オレフィン系ゴム(D) $1\sim40$ 重量部および/または軟化剤(E) $1\sim40$ 重量部を配合することができる。

### [0012]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るシボ模様付熱 可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体について 具体的に説明する。

【0013】本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラスト

4

マーパウダースラッシュ成形体を形成する熱可塑性エラストマーとしては、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)と、特定のブロック共重合体(B)とを特定の割合で含有してなる熱可塑性エラストマー[1]、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)と、特定のブロック共重合体(B)と、特定のブロック共重合体(C)とを特定の割合で含有してなる熱可塑性エラストマー[2]が挙げられる。

【0014】これらの熱可塑性エラストマー中に、必要に応じて、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)を配合することができる。これらの熱可塑性エラストマーは、非架橋の熱可塑性エラストマーであってもよいし、部分的に架橋された熱可塑性エラストマーであってもよい。

【0015】本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体の製造に際しては、上記のような熱可塑性エラストマーのパウダーが用いられる。

# 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)

本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂(A)としては、炭素原子数2~20のα-オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0016】上記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の具体的な例としては、以下のような重合体または共重合体が挙げられる。

- (1) エチレン単独重合体(製法は、低圧法、高圧法の いずれでも良い)
- (2) エチレンと、10モル%以下の他のα-オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体
- 30 (3) プロピレン単独重合体
  - (4) プロピレンと 10 モル%以下の他の  $\alpha$  オレフィンとのランダム共重合体
  - (5) プロピレンと30モル%以下の他のα-オレフィンとのブロック共重合体
  - (6) 1-ブテン単独重合体
  - (7) 1-ブテンと 1 0 モル%以下の他の α- オレフィン とのランダム共重合体
  - (8) 4-メチル-1- ペンテン単独重合体
- (9) 4-メチル-1- ペンテンと 2 0 モル%以下の他の α 40 - オレフィンとのランダム共重合体

上記のα- オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、1- ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

【0017】上記の結晶性ポリオレフィン樹脂の中でも、プロピレン単独重合体とプロピレンを主成分としたプロピレン・α- オレフィン共重合体が特に好ましい。上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

【0018】結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、メルトフローレート (MFR; ASTMD 1238、23

【0019】また、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、X線法により求めた結晶化度が通常5~100%、好ましくは20~80%の範囲にある。上述した熱可塑性エラストマー[1]、[2]において、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、結晶性ポリオレフィン樹脂

(A) およびブロック共重合体 (B) の合計量100重 量部に対して、または結晶性ポリオレフィン樹脂

(A)、ブロック共重合体(B) およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、20~85重量部、好ましくは30~80重量部、さらに好ましくは35~75重量部の割合で用いられる。

【0020】結晶性ポリオレフィン樹脂(A)を上記のような割合で用いると、耐傷付き性に優れるとともに、耐熱性に優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る、成形性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。

【0021】 <u>ブロック共重合体 (B)</u>

本発明で用いられるブロック共重合体(B)は、スチレ\*

【0025】本発明において、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合の含有量が40%以上であるとき、耐傷付き性に優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーを得ることができる。

【0026】ブロック共重合体(B)におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)の割合は、好ましくは $5\sim5$ 0重量%、さらに好ましくは $10\sim45$ 重量%の範囲である。すなわち、上記のイソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(b)の割合は、好ましくは $95\sim5$ 0重量%、さらに好ましくは $90\sim5$ 5重量%の範囲である。

【0027】本発明においては、水素添加されたブロック共重合体(B)が好ましい。水素添加されたブロック共重合体(B)を用いると、耐候性と耐熱性により優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

6

\*ンまたはその誘導体の重合体ブロック (a) と、特定の イソプレン重合体または特定のイソプレン・ブタジエン 共重合体からなるブロック (b) とからなり、水素添加 されていてもよい。

【0022】上記ブロック(a)を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体としては、具体的には、α-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどが挙げられる。ブロック(a)を構成する重合体成分としては、スチレン、α-メチルスチレンが好ましい。

【0023】上記ブロック(b)を構成する重合体または共重合体は、イソプレン重合体またはイソプレン・ブタジエン共重合体であって、下記に示すイソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が40%以上、好ましくは45%以上である。

[0024]

【化1】

1. 2 結合

#### 3. 4 結合

【0028】本発明で用いられるブロック共重合体 (B) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1

238、230 $^{\circ}$ 、2.16kg荷重、以下同じ)は、 好ましくは0.01 $^{\circ}$ 30g/10分、さらに好ましく は0.01 $^{\circ}$ 10分の範囲にある。メルトフロ ーレートが上記のような範囲にあるプロック共重合体

(B) を用いると、耐傷付き性に優れたシボ模様付パウ ダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマ ーが得られる。

【0029】本発明で用いられるプロック共重合体

(B) のブロック形態としては、ブロック (a) -ブロック (b) -ブロック (a) の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0030】このようなブロック共重合体(B)は、たとえば、以下のような方法により製造することができる。

50 (1) アルキルリチウム化合物を開始剤としてスチレンま

たはその誘導体、イソプレンまたはイソプレン・ブタジ エン混合物を逐次重合させる方法。

(2) スチレンまたはその誘導体、次いで、イソプレンまたはイソプレン・ブタジエン混合物を重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法。

(3) ジリチウム化合物を開始剤としてイソプレンまたはイソプレン・ブタジエン混合物、次いで、スチレンまたはその誘導体を逐次重合させる方法。

【0031】上記ブロック共重合体(B)の製造方法の詳細は、たとえば特開平2-300250号公報、特開平3-45646号公報等に記載されている。また、上記のような方法により得られたブロック共重合体(B)に水添処理を行なえば、水素添加されたブロック共重合体(B)が得られる。水添されるブロックは、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(b)である。

【0032】上述した熱可塑性エラストマー[1]において、ブロック共重合体(B)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)およびブロック共重合体(B)の合計量100重量部に対して、15~80重量部、好ましくは20~70重量部、さらに好ましくは25~65重量部の割合で用いられる。

【0033】また上述した熱可塑性エラストマー [2] において、ブロック共重合体(B)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、12~79重量部、好ましくは17~67重量部、さらに好ましくは20~60重量部の割合で用いられる

【0034】ブロック共重合体(B)を上記のような割合で用いると、耐熱性に優れるとともに耐傷付き性に優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

【0035】<u>ブロック共重合体(C)</u>

本発明において必要に応じて用いられるブロック共重合体(C)は、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c)と、特定のイソプレン重合体または特定のイソプレン・ブタジエン共重合体からなるブロック(b)、またはブタジエン重合体ブロック(e)とからなり、水素添加されていてもよい。

【0036】上記ブロック (c) を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体の具体例としては、上記共重合体 (B) の項で例示した化合物と同じ化合物が挙げられる。ブロック (c) を構成する重合体成分としては、スチレン、α-メチルスチレンが好ましく、特にα-メチルスチレンが好ましい

【0037】上記ブロック(d)を構成する重合体または共重合体は、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、イソプレ

8

ン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量が30%以下、好ましくは25%以下である。

【0038】本発明において、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合の含有量が30%以下であるとき、良好な外観を有するシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーを得ることができる。

【0039】本発明で用いられるブロック共重合体

(C) は、ブロック(c) とブロック(d) とからなっていてもよいし、また、ブロック(c) とブタジエン重合体からなるブロック(e) とからなっていてもよい。【0040】ブロック共重合体(C) におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c) の割合は、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~45重量%の範囲である。すなわち、上記のイソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(d)、またはブタジエン重合体ブロック(e)の割合は、好ましくは95~50重量%、さらに好ましくは90~55重量%の範囲である。

【0041】本発明においては、水素添加されたブロック共重合体(C)が好ましい。水素添加されたブロック共重合体(C)を用いると、耐候性と耐熱性により優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

【0042】本発明で用いられるブロック共重合体 (C)のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重、以下同じ)は、好ましくは0.01~100g/10分、さらに好ましくは0.01~50g/10分の範囲にある。メルトフローレートが上記のような範囲にあるブロック共重合体 (C)を用いると、耐傷付き性に優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

【0043】本発明で用いられるブロック共重合体

(C) のブロック形態としては、ブロック (c) ーブロック (d) または (e) ーブロック (c) の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0044】このような水素添加されていてもよいブロック共重合体(C)は、たとえば上述したようなブロック共重合体(B)の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0045】なお、水素添加されたブロック共重合体を調製する際に、水添されるブロックは、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(d)またはブタジエン重合体ブロック(e)である。

【0046】上述した熱可塑性エラストマー[2]において、ブロック共重合体(C)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、

1~30重量部、好ましくは3~25重量部、さらに好ましくは5~20重量部の割合で用いられる。

【0047】ブロック共重合体(C)を上記のような割合で用いると、耐傷付き性に優れるとともに、外観に優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

#### 【0048】オレフィン系ゴム (D)

本発明において必要に応じて用いられるオレフィン系ゴム (D) としては、炭素原子数  $2\sim20$  の $\alpha$ - オレフィンを主成分とする無定形ランダムな弾性共重合体であって、2種以上の $\alpha$ - オレフィンからなる非晶性  $\alpha$ - オレフィン共重合体、2種以上の $\alpha$ - オレフィンと非共役ジエンとからなる $\alpha$ - オレフィン・非共役ジエン共重合体などがあり、具体的には、以下のようなゴムが挙げられる。

- (1) エチレン・α- オレフィン共重合体ゴム[エチレン/α- オレフィン(モル比) =約90/10~50/50]
- (2) エチレン・ $\alpha$  オレフィン・非共役ジェン共重合 体ゴム

[エチレン/α- オレフィン (モル比) = 約90/10~50/50]

- (3) プロピレン・α- オレフィン共重合体ゴム[プロピレン/α- オレフィン(モル比) =約90/10~50/50]
- (4)プテン・α- オレフィン共重合体ゴム [ブテン/α- オレフィン(モル比)=約90/10~ 50/50]

上記 $\alpha$ - オレフィンとしては、具体的には、上記した結晶性ポリオレフィン樹脂(A)を構成する $\alpha$ - オレフィンの具体的な例と同様の $\alpha$ - オレフィンを挙げることができる。

【0049】また、上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4~ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

【0050】このような非共役ジェンが共重合している上記(2)のエチレン・ $\alpha$ - オレフィン・非共役ジェン共重合体ゴムのヨウ素価は、25以下が好ましい。上記(1) $\sim$ (4)の共重合体ゴムのムーニー粘度 [ML 1+4 (100°C)]は、 $10\sim250$ 、特に $30\sim15$ 0が好ましい。

【0051】上記のようなオレフィン系ゴム(D)は、必要に応じて、上述した熱可塑性エラストマー[1]または[2]中に、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。たとえば、上述した熱可塑性エラストマー[2]において、オレフィン系ゴム(D)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、1~40重量部、好ましくは3~35

10

重量部、さらに好ましくは5~30重量部の割合で用い られる。

【0052】オレフィン系ゴム(D)を上記のような割合で用いると、柔軟性に優れるとともに、耐傷付き性に優れたシボ模様付パウダースラッシュ成形体を提供し得る熱可塑性エラストマーが得られる。

【0053】また、本発明においては、本発明の目的を 損なわない範囲で、オレフィン系ゴム(D)と、オレフィン系ゴム(D)以外のゴムとを組合わせて用いること もできる。

【0054】このようなオレフィン系ゴム(D)以外のゴムとしては、たとえばスチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、天然ゴム(NR)、ブチルゴム(IIR)等のジエン系ゴム、ポリイソブチレンゴムなどが挙げられる。

### 【0055】<u>軟化剤(E)</u>

本発明において必要に応じて用いられる軟化剤(E)としては、通常ゴムに使用される軟化剤が適当であり、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質;コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類;ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油;トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸またはその金属塩;石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子;ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤;その他マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコールなどが挙げられる。

【0056】上記のような軟化剤(E)は、必要に応じて、上述した熱可塑性エラストマー[1]または[2]中に、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。たとえば、上述した熱可塑性エラストマー[2]において、軟化剤(E)は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)およびブロック共重合体(C)の合計量100重量部に対して、1~40重量部、好ましくは3~35重量部、さらに好ましくは5~30重量部の割合で用いられる。

【0057】軟化剤(E)を上記のような割合で用いると、成形時の流動性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。この熱可塑性エラストマーからなるシボ模様付パウダースラッシュ成形体は、耐傷付き性に優れている

## 【0058】その他の成分

本発明においては、熱可塑性エラストマー中に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて無機充填剤、あるいはフェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系安定剤の如き公知

の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、 金属セッケン、ワックス等の滑剤などの添加剤を添加す ることができる。

【0059】このような無機充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーングラファイト、アルミナなどが挙げられる。

【0060】本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、上記のような熱可塑性エラストマーからパウダースラッシュ成形法により製造されるが、パウダースラッシュ成形に際してはパウダー状の熱可塑性エラストマーが用いられる。このパウダーの大きさは、好ましくは20~120メッシュ、さらに好ましくは40~100メッシュ、特に好ましくは60~80メッシュである。本発明では、可塑剤含有軟質ポリ塩化ビニルのようなベトツキ感のない熱可塑性エラストマーのパウダーが用いられる。

#### [0061]

#### 熱可塑性エラストマーのパウダーの調製方法

上記のような熱可塑性エラストマーのパウダーは、次のようにして調製することができる。

【0062】まず、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、ブロック共重合体(B)、さらには必要に応じて、ブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム

(D)、軟化剤(E)、その他の添加剤を混合し、次いで、有機過酸化物の存在下または不存在下で動的に熱処理した後、造粒して部分架橋している熱可塑性エラストマーまたは架橋していない熱可塑性エラストマーのペレットを得る。そして、上記のようにして得られたペレットをたとえば粉砕することによって、熱可塑性エラストマーのパウダーを調製する。

【0063】上記有機過酸化物としては、具体的には、 ジクミルペルオキシド、ジーtert-ブチルペルオキシド、 2,5-ジメチル-2,5-ジー(tert-ブチルペルオキシ)へキ サン、2,5-ジメチル-2,5-ジー(tert-ブチルペルオキシ)へキ シ)へキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシインカロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)・3,3,5-トリメチルシクロへキサン、n-ブチルー 4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、だったが挙げられる。

【0064】これらの内では、臭気性、スコーチ安定性

12

の点で、2,5-ジメチル-2,5- ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5- ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、1,3-ビス (tert- ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1,1-ビス (tert- ブチルペルオキシ) -3,3,5- トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4- ビス (tert- ブチルペルオキシ) バレレートが好ましく、中でも、1,3-ビス (tert- ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンが最も好ましい。

【0065】本発明においては、有機過酸化物は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)および必要に応じて用いられるオレフィン系ゴム(D)の合計量100重量%に対して、または結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(C)および必要に応じて用いられるオレフィン系ゴム(D)の合計量100重量%に対して、0.05~3重量%、好ましくは0.1~1重量%の割合で用いられる。

【0066】本発明においては、上記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0067】上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)およびブロック共重合体(C)との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られる。

【0068】本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して、0.1~2重量%、特に0.3~1重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が2重量%を超えると、有機ペルオキシドの配合量が多い場合には、架橋反応が速く進行し過ぎるため、得られる熱可塑性エラストマーは、流動性に劣り、一方、有機過酸化物の配合量が少ない場合には、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーが、熱可塑性エラストマー中に未反応のモノマーとし

て残存し、熱可塑性エラストマーは、加工成形の際に熱 履歴による物性の変化が生じたりする。したがって、架 橋助剤および多官能性ビニルモノマーは、過剰に配合す べきではない。

【0069】上記の「動的に熱処理する」とは、上記のような各成分を融解状態で混練することをいう。混練装置としては、従来公知の混練装置、たとえば開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサーなどが用いられる。これらの中では、非開放型の混練装置が好ましい。また混練は、窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスの雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0070】また、混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度で行なうのが望ましい。混練温度は、通常 $150\sim280$ ℃、好ましくは $170\sim240$ ℃であり、混練時間は、 $1\sim20$ 分間、好ましくは $1\sim5$ 分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度で通常、 $10\sim10^4$  s e c  $^{-1}$ 、好ましくは $102\sim10^4$  s e c  $^{-1}$ の範囲内で決定される。

【0071】上記のようにして部分的に架橋している熱可塑性エラストマー、あるいは架橋していない熱可塑性エラストマーを得ることができる。ここに、「部分的に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)がたとえば10%以上、特に20%以上98%未満である場合をいう。本発明においては、ゲル含量が30%以上であることが好ましい。

【0072】 [ゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)の 測定法] 熱可塑性エラストマーの試料を約100mg秤 量して0.5mm $\times 0.5$ mm $\times 0.5$ mm $\times 0.5$ mmの細片に裁 断し、次いで、得られた細片を、密閉容器中にて30m 1のシクロヘキサンに、23で48時間浸漬する。

【0073】次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量を減じた値を、「補正された最終重量(Y)」とする。

【0074】一方、試料の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン可溶性成分(たとえば軟化剤)の重量およびポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量を減じた値を、「補正された初期重量(X)」とする。

【0075】ここに、ゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)は、次式により求められる。

ゲル含量 [重量%] = [補正された最終重量 (Y)] ÷ [補正された初期重量 (X)] × 100

<u>シボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成</u> 形体

本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダー スラッシュ成形体は、上記のような熱可塑性エラストマ ーからなり、耐傷付き性に優れている。また、本発明に 14

係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、シボの深さを $150\mu$  m以上にすることができる。上述したように、従来の塩化ビニル樹脂では、シボの深さが $90\mu$  m程度の成形体を得るのが限度であった。

【0076】<u>シボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体の製造方法</u>次に、本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体の製造方法を図に基づいて説明する。

【0077】図1は、本発明に係るシボ模様付熱可塑性 エラストマーパウダースラッシュ成形体を製造する際に 用いられるシボ模様転写用金型の内表面に、熱可塑性エ ラストマーのパウダーを吹き付ける状態を示す一概略図 である。

【0078】本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、上記熱可塑性エラストマーのパウダーを用いてパウダースラッシュ成形法により製造される。

【0079】本明細書において「パウダースラッシュ成形法」とは、プラスチックのパウダーを、あらかじめ加熱した金型の内表面に吹き付けて金型の内表面に溶融付着させ、次いで、この金型を冷却して成形体を得る成形法をいう。この成形法により得られる成形体の表面は平滑であっても良いし、また凹凸であっても良い。本発明においては、内表面に細かい凹凸が施されているシボ模様転写用金型1を用いてパウダースラッシュ成形を行なう。

【0080】本発明では、まずシボ模様転写用金型1を 所定の温度に加熱しておく。上記加熱の温度は、通常、 結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の融点以上で250℃ 以下である。

【0081】次に、あらかじめ所定の温度に加熱したシボ模様転写用金型1の内表面に、上記熱可塑性エラストマーのパウダーを吹き付けてこの金型1の内表面に熱可塑性エラストマーのパウダーを溶融付着させる。

【0082】上記吹き付けの方法としては、従来公知の方法、たとえばスプレーガンを用いる方法がある。本発明では、シボ模様転写用金型1の内表面に、上記熱可塑性エラストマーのパウダーを吹き付けるので、熱可塑性エラストマーのパウダーは、細かい凹凸が施されているシボ模様転写用金型1の内表面のシボの内部まで奥深く食い込み、あらかじめ所定の温度に加熱されている金型1の熱を受けて金型1の内表面に溶融付着するため、従来の塩化ビニル樹脂製のシボ模様付成形体と比較して深いシボが得られる。

【0083】次に、上記シボ模様転写用金型1を冷却して表面にシボ模様を有する熱可塑性エラストマー成形体を得る。上記冷却の方法としては、空冷による方法、水冷による方法などが挙げられる。 上記のようにして得られたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッ

シュ成形体は、耐傷付き性、外観、肌ざわりに優れている。このシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体の表面に、本願出願人が既に出願して特願昭62-331718号明細書中に記載した表面処理を施すことにより、さらに優れた耐傷つき性、外観、肌ざわりを有するシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体が得られる。

【0084】すなわち、上記表面処理として、まずシボ 模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体 の表面上に、飽和ポリエステル、塩素化ポリオレフィン から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むプライマー 層を形成し、さらに、このプライマー層上に飽和ポリエ ステル、アクリル酸エステル樹脂およびイソシアネート 樹脂から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むトップ コート層を形成する。ただし、プライマー層が、飽和ポ リエステルおよび塩素化ポリオレフィンから選ばれた少 なくとも1種の化合物のうちで飽和ポリエステルのみを 含んでなる場合には、トップコート層は少なくともアク リル酸エステル樹脂を含んでいなければならない。シボ 模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体 の表面上にプライマー層を形成するには、飽和ポリエス テルおよび塩素化ポリオレフィンから選ばれた少なくと も1種の化合物を有機溶剤に溶解させ、得られたプライ マー層形成用塗布液を常法に従って成形体の表面上に塗 布すればよい。

【0085】また、プライマー層上にトップコート層を 形成するには、飽和ポリエステル、アクリル酸エステル 樹脂およびイソシアネート樹脂から選ばれた少なくとも 1種の化合物を有機溶剤に溶解させ、得られたトップコ ート層形成用塗布液を常法に従って、プライマー層上に 塗布すればよい。

# [0086]

【発明の効果】本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A) および特定のブロック共重合体(B)、さらには特定のブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)を特定の割合で含有する熱可塑性エラストマーで形成されているので、塩化ビニル樹脂成形体と比べ、引張強さ等の機械的物性、耐熱性、耐熱老化性、耐寒性、耐光性に優れるとともに、上述した従来のシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物と同様にシボの深さが150μm以上のシボ模様の形成が可能で、従来のシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物と比べ耐傷付き性により一層優れている。

【0087】本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体は、耐傷付き性が特に優れているので、自動車用ダッシュボード、コンソールボックス、ドアトリム表皮などの用途に利用する際に、成形体表面に上記のような表面処理を施す必要はない。

【0088】以下、本発明を実施例により説明するが、

16

本発明は、これらに限定されるものではない。

#### [0089]

#### 【実施例1】

【熱可塑性エラストマーのパウダーの調製】結晶性ポリ オレフィン樹脂(A)としてプロピレンホモポリマー [メルトフローレート:60g/10分、X線法により 求めた結晶化度:70%、以下(A-1)と略す]のペ レット62.5重量部と、ブロック共重合体(B)とし てスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体 [スチレン含有量:30重量%、イソプレン重合体部分 における1, 2結合および3, 4結合含有量:55%、 メルトフローレート:5g/10分、以下(B-1)と 略す] のペレット37.5重量部と、軟化剤(E)とし てパラフィン系プロセスオイル [出光興産社製、PW-380、以下(E-1)と略す] 25重量部とをバンバ リーミキサーを用いて、窒素雰囲気下で、180℃で5 分間混練した後、得られた混練物をオープンロールに通 してシート状にし、シートカッターで裁断して角ペレッ ト状にした。

【0090】さらに、この角ペレットを、220℃に設定した一軸押出機を通して熱可塑性エラストマーのペレットを製造した。このようにして得られた熱可塑性エラストマーのペレットを、-60℃雰囲気下で粉砕して40~80メッシュの熱可塑性エラストマー[以下、TPE-(1)と略す]のパウダーを得た。

【0091】 [パウダースラッシュ成形体の製造] まず、自動車用ダッシュボード用の金型であって、内表面にシボ深さ150μmのシボ模様を施したシボ模様転写用金型をあらかじめ210℃に加熱し、次いで、この金型の内表面に上記TPE-(1)のパウダーを吹き付けて溶融密着させた。

【0092】最後に、この金型を冷却してシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体を得た。 得られたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体の大きさは、長さ1200mm、幅500mm、厚さ1.0mmであった。

【0093】得られたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体について、引張特性、熱老化特性、シボ深さ、および耐傷付き性を下記の方法により評価した。なお、評価用のサンプルは、得られた上記成形体から打ち抜き採取した。

### [評価方法]

# (1) 引張特性

JIS K-6301の方法によりサンプルの引張強さ、引張伸びを測定した。

## (2) 熱老化特性

サンプルを120Cのエアーオーブン中に1000時間 放置した後、このサンプルを取り出してJISK-6301の引張試験法により、引張伸びを測定した。

(3)シボ深さ

成形体の表面に転写されたエンボスの山頂から谷底まで の距離を測定した。

#### (4) 耐傷付き性

成形体から採取した角板の表面に20mm角のフェルト布を置き、さらにその上に200g/cm²の圧力が掛かるように重りを乗せて100回角板表面を往復させ、その往復操作の前後で光沢度(JIS K 7105)を測定した。下記の式より光沢度の保持率を求め、この光沢度の保持率をもって耐傷付き性を評価した。

【0094】光沢度の保持率(%) = (7ェルト布往復操作後の光沢度) ÷ (7ェルト布往復操作前の光沢度) × 100 結果を第1表に示す。

### [0095]

【実施例2】実施例1において、(A-1)のペレット、(B-1)のペレットおよび(E-1)の配合量をそれぞれ47.06重量部、35.29重量部、17.65重量部とし、さらにブロック共重合体(C)としてスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体[スチレン合有量:30重量%、イソプレン重合体部分における1,2結合および3,4結合含有量:7%、メルトフローレート:8g/10分、以下(C-1)と略す]のペレット17.65重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性エラストマー[以下、TPE-(2)と略す]のパウダーを調製し、次いで、実施例1と同様にしてシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体を得た。

【0096】得られたシボ模様付熱可塑性エラストマー回転成形体について、引張特性、熱老化特性、シボ深さ、および耐傷付き性を実施例1と同様にして評価した。その結果を第1表に示す。

#### [0097]

【実施例3】プロピレン・エチレンコポリマー [結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、エチレン含有量:3.2モル%、メルトフローレート:50g/10分、X線法により求めた結晶化度:65%、以下(A-2)と略す]のペレット68.75重量部と、(B-1)のペレット18.75重量部と、(C-1)のペレット12.5重量部と、オレフィン系ゴム(D)として、エチレン・ブテン共重合体 [エチレン含有量:84モル%、メルトフローレート:29g/10分、以下(D-1)と略す]のペレット12.5重量部と、[E-1]12.5重量部とから実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー

18

[以下、TPE-(3)と略す]のパウダーを調製し、 次いで、実施例1と同様にしてシボ模様付熱可塑性エラ ストマーパウダースラッシュ成形体を得た。

【0098】得られたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体について、引張特性、熱老化特性、シボ深さ、および耐傷付き性を実施例1と同様にして評価した。

【0099】その結果を第1表に示す。

[0100]

【実施例4】実施例3において、パウダー化する前のTPE-(3)の角ペレット125重量部に、ジクミルペルオキシド0.3重量部とジビニルベンゼン0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで充分に攪拌混合した後、得られた混合物を実施例1と同様に一軸押出機に通して部分的に架橋された熱可塑性エラストマーの角ペレットを調製した。

【0101】次いで、この角ペレットを実施例1と同様 に粉砕して熱可塑性エラストマー [以下、TPE-

(4)と略す]のパウダーを調製し、実施例1と同様にしてシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体を得た。なお、得られたTPE-(4)のゲル含量は、66重量%であった。

【0102】得られたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体について、引張特性、熱老化特性、シボ深さ、および耐傷付き性を実施例1と同様にして評価した。

【0103】その結果を第1表に示す。

[0104]

【比較例1】(A-1)のペレット47.06重量部 と、(C-1)のペレット52.94重量部と、(E-1)17.65重量部とから実施例1と同様にして熱可 塑性エラストマー[以下、TPE-(5)と略す]のパウダーを調製し、次いで、実施例1と同様にしてシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体を 得た。

【0105】得られたシボ模様付熱可塑性エラストマーパウダースラッシュ成形体について、引張特性、熱老化特性、シボ深さ、および耐傷付き性を実施例1と同様にして評価した。

【0106】その結果を第1表に示す。

[0107]

【表1】

	1	9	•																	20	
	比較例 1		47.06	1				52.94		-		17.65			08	480	450	140	×	6 4	
	実施例4		   	68.75		18.75		12.50		12.50		12.50	0.3	0.4	141	500	450	140	0	9 6	
	実施例3		l l	68.75		18.75		12.50		12.50		12.50			160	5 9 0	540	140	0	9 6	易いもの
第一表	実施例2		47.06	1		35.29		17.65		1		17.65		1	8 5	500	480	140	0	9.7	X:衛行計局
	実施例1		62.5	1		37.5						2.5		1	<b>76</b>	5 5 0	0 1 7	140	0	98	優れているもの、
		結晶性なのがフィン樹脂(A)	(A-1) [重量部]	(A-2) [重量部]	プロック共重合体(B)	(B-1) [重屈部]	プロック共重合体(C)	(C-1) [重量部]	オレフィン系ゴム (D)	(D-1) [無量部]	軟化剤(E)	(E-1) [重盘部]	ジクミルベルオキシド [重量部]	シアコラムシガン「無動部」	引張強さ [kg/cm <sup>2</sup> ]	引張伸び [%]	熱老化後の引張伸び[%]	シボ深さ [μm]	耐傷付き性	光沢度の保持率 [%]	註1)耐傷付き性 〇:優れて
	L		羅			皮				_						4	_		粈		· imit

# 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係るシボ模様付熱可塑性エラ ストマーパウダースラッシュ成形体を製造する際に用い られるシボ模様転写用金型の内表面に、熱可塑性エラス

トマーのパウダーを吹き付ける状態を示す一概略図であ 40 る。

【符号の説明】

1 ・・・・ シボ模様転写用金型

【図1】